

4A02 イオン蓄積実験による孤立負イオンの内部エネルギー分布測定

(首都大院¹, イエテボリ大², 理研³)

古川 武¹, 松本 淳¹, 田沼 肇¹, Klavs Hansen², 東 俊行³, 城丸 春夫¹

Internal energy distribution of isolated ions measured by ion storage experiments

(Tokyo Metropolitan Univ.¹, Gothenburg Univ.², RIKEN³)

T. Furukawa¹, J. Matsumoto¹, H. Tanuma¹, K. Hansen², T. Azuma³, 〇H. Shiromaru¹

我々は高温の直鎖型炭素クラスター負イオンおよびポリリン負イオンを静電型イオン蓄積リングに蓄積し、1光子吸収による再加熱で誘起された遅延電子脱離過程を観察して内部エネルギー分布の測定を行っている[1]。今回は C_6H^- と C_6^- の冷却に関するシミュレーションの結果および C_4^- の冷却ダイナミクスについて報告する。孤立イオンの内部エネルギー分布の時間変化は、イオン蓄積以外の実験では得られない新しい情報である。また C_4^- は電子遷移(Poincare ケイ光)による輻射冷却が予想されている最少サイズの負イオンである。

詳細釣り合いの原理に基づき、内部エネルギーの関数として概算した C_6H^- と C_6^- の電子脱離速度定数(k_d)を図1(a)に示す。負イオンの比熱が小さいため、 k_d は電子脱離のしきいエネルギー近傍から急激に立ち上がる関数となっている。従って特定の範囲の k_d を持つイオンを検出すれば、ごく狭いエネルギー範囲に存在するイオンの分布を測定することができる。 C_6H^- 、 C_6^- の場合、リング一周後に中性粒子として検出される負イオンの k_d は約 $3 \times 10^4 s^{-1}$ であり、対応する内部エネルギーはそれぞれ4.15, 4.44eV, 半値幅は約0.1eVである。このような検出可能範囲をenergy windowとよび、検出効率のピーク値 E_0 により表記する。一般的にサイズの小さい分子の E_0 はしきい値のごく近傍にあるが、大きい分子になると、相当の過剰エネルギーが必要である[2]。

孤立イオンは k_d に支配されるdepletion coolingと速度定数 k_v 、 k_e にそれぞれ支配される振動遷移、電子遷移(輻射冷却)により冷却される。各イオンの基本振動数、電子励起エネルギー、遷移モーメントは文献に与えられているので、調和振動子を仮定して強引に計算すれば k_v 、 k_e を求めることができる。 C_6^- について、このようにして求めた速度定数を図1(b)に示す。本実験で検出の対象となるしきい値近傍のイオンでは k_e が支配的である。これはさらに小さいクラスター負イオン C_4^- でも同様であることを後述する。光励起遅延過程の収率は光吸収の断面積と、光吸収前のエネルギーが $E_0 - h\nu$ 近傍の負イオンの分布 $g(E_0 - h\nu)dE$ に比例する。波長を固定して光励起のタイミングを走査すれば、光吸収の断面積が内部エネルギーによらないという近似のもと、 $g(E_0 - h\nu)dE$ の時間変化を観察することができる。本研究ではさらに $h\nu$ を変化させ、輻射冷却によるエネルギー分布の時間発展を追跡した。

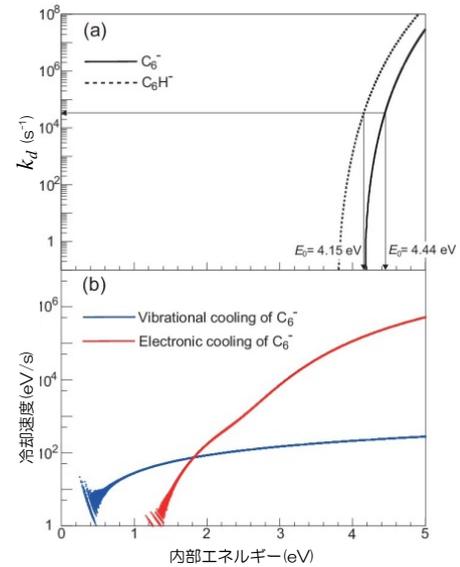


図1 電子脱離と輻射冷却の速度の計算値。(a) C_6^- と C_6H^- の電子脱離速度定数(k_d)。一周後の検出に対応する k_d と E_0 を図中に示す。(b) C_6^- の輻射冷却速度(k_v , k_e)。低エネルギーでは個々の振動準位を反映した構造が現れる。 k_e に見られる2.5eV近傍の構造は、 $A^2\Sigma_g^+$ と $C^2\Pi_g$ 状態の寄与による。

I 高温 C_6H^- 、 C_6^- の輻射冷却と遅延電子脱離のシミュレーション

C_6^- のレーザー誘起信号は、Poincare ケイ光による高速の冷却により、 μ 秒オーダーの異常に早

い減衰を示すが、 C_6H^- ではレーザー照射後ミリ秒領域まで遅延信号が得られており、両者の冷却過程は大きく異なる。また、 $g(E_0 - hv)dE$ の時間変化から、リング内の C_6^- は C_6H^- よりもかなり低温であることが示唆されており、このことも C_6^- がPoincareケイ光により冷却されていることを示している。この状態を視覚化するために、イオン生成から光励起後の冷却過程までのエネルギー分布の時間変化を k_d , k_v , k_e をもとにシミュレートした。図2(a)-(e)に C_6H^- 、(f)-(j)に C_6^- の内部エネルギー分布の変化を示す。(a), (f)中の点線は、初期温度5000Kのボルツマン分布を仮定した分布で、イオン源から引き出された直後の状態を想定している。1 μ 秒後、 C_6H^- の高温成分のほとんどは電子脱離によって失われる((a)の実線)が、 C_6^- では高速の輻射冷却により一部が生き残り、低エネルギー側のピークを構成する((f)の実線)。その後イオンは振動冷却により徐冷され((b) \rightarrow (c)の点線, (g) \rightarrow (h)の点線)。大きく変形した分布は徐々にボルツマン分布に戻る。この間 C_6^- のエネルギー分布の方が低エネルギー側に寄っており、実験結果と矛盾のない結果である。355nmレーザーによる光励起で一部のイオンはその内部エネルギーを高エネルギー側にシフトし((c)実線, (h)実線)、再度電子脱離が起こる((d)実線, (i)実線)。ここでも C_6H^- ではほとんどの高エネルギー成分が脱離によって失われるが、 C_6^- では逆にほとんどが生き残り、低エネルギー側のピークを形成する。実験では脱離によって失われる成分を検出しているため、図2の結果は C_6^- の遅延電子脱離の減衰が非常に早く、 C_6H^- では遅いという事実と一致している。

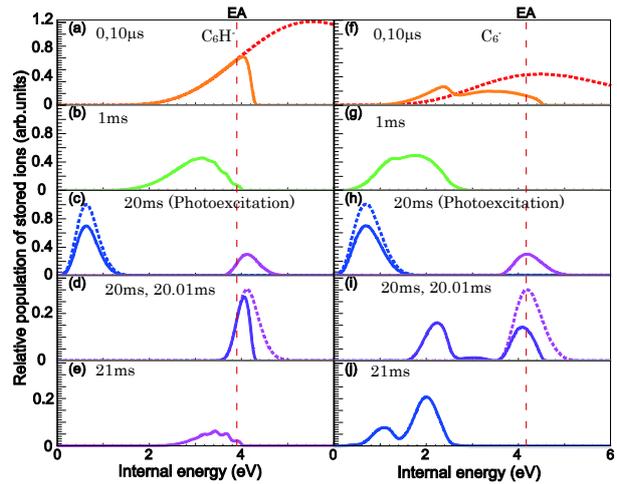


図2 電子脱離と輻射冷却をシミュレートして求めたエネルギー分布の時間変化。(a)-(e) C_6H^- , (f)-(j) C_6^- 。イオン引出後の経過時間は図中に示す。

II. 電子遷移による C_4^- の輻射冷却の観察

リングに蓄積した C_4^- にレーザーを照射し、リング半周後以降の遅延電子脱離によって生成した中性粒子の収量を測定した。レーザー誘起信号は C_6^- の場合と同様、電子遷移による μ 秒オーダーの早い減衰を示した(図3)。減衰はdepletion coolingの特徴である「べき乗則」に従わずに指数関数的であり、 C_4^- もPoincareケイ光により冷却されていることを示している。レーザーの波長を変えながら電子脱離効率の蓄積時間依存性を測定し、 $g(E_0 - hv)dE$ の時間変化を観察した結果を図4に示す。全波長領域で収量は単調減少しており、 C_4^- が生成後に急速に冷却したことを示している。励起エネルギーが小さい場合は、より高いエネルギー状態のイオンを検出するため、 $g(E_0 - hv)dE$ の減衰が非常に速くなる。ミリ秒オーダーでは、高エネルギー成分が振動輻射により比較的速やかに冷却されることがわかった。

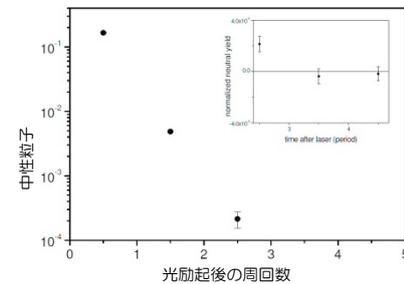


図3 C_4^- の遅延電子脱離生成物のレーザー照射後の減衰。リング1周(32 μ s)で2桁近く減衰する。

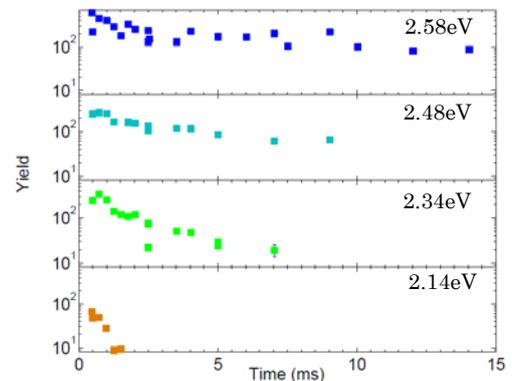


図4 C_4^- の遅延電子脱離信号強度の蓄積時間依存性。光励起エネルギーを図中に示す。

[1] G. Ito et al., *Phys. Rev. Lett.*, 112, 183001 (2014); M. Goto et al., *J. Chem. Phys.*, 139, 054306 (2013).など。[2]銅フタロシアニン負イオンの場合、過剰エネルギーは10eV以上, M. Goto et al., *Phys. Rev. A*, 87 033406 (2013).